

Dr. Mikhail Gorodissky (1927-2002)
 Dip. Eng. Valery Medvedev, PA, EPA, TMA, DA
 Dr. Econ. Anatoly Pavlovsky, PA, EPA
 Dip. Eng. Sergey Dudushkin, PA, EPA, TMA, DA
 Dip. Econ. Anatoly Shalikhov, TMA
 Dip. Eng. Natalia Lebedeva, PA, EPA
 Dip. Eng. Elena Tomskaya, PA, EPA
 Dip. Law. Vladimir Blizulin, L, PA
 Dip. Eng. Yury Kuznetsov, PA, EPA, TMA, L
 Dip. Ling. Galina Egorova, PA
 Dip. Ling. Ludmila Kirlushina, PA, EPA, TMA, DA
 Dip. Eng. Alexander Vasilets, DA, PA, TMA
 Dip. Chem. Elena Nazina, PA, EPA
 Dip. Ling. Irina Korzun, TMA
 Dip. Eng. Sergey Dorofeev, PA, EPA, TMA
 Dip. Eng. Evgeny Emelianov, PA, EPA
 Dip. Eng. Vladimir Mescheriakov
 Dip. Eng. Alexander Mits, PA

Dip. Eng. Valery Kalinovsky, TMA, PA
 Dip. Law. Igor Babkovsky, L, PA, TMA



& PARTNERS

Since 1959

DESIGNS
 COPYRIGHT
 LICENSING
 LITIGATION

3

St-Petersburg

Dip. Eng. Viktor Stankovsky, PA, TMA, DA
 Dip. Eng. Valeria Nazarova, TMA
 Dip. Eng. Natalia Potanina, PA
 Dip. Eng. Elena Chugorina, DA
 Dip. Law. Maria Nosova, L

N. Novgorod

Dip. Eng. Irina Shishko
 Dip. Chem. Ludmila Pozina

Krasnodar

Dip. Eng. Tatiana Titova
 Dip. Law. Vadim Bioshemeev, L

Samara

Dip. Ling. Galina Skrebkova
 Dip. Law. Nadezhda Zagumennikova, L

Ekaterinburg

Dip. Eng. Sergey Egorov
 Dip. Eng. Nina Andreeva, PA
 Dip. Eng. Ekaterina Glebova

Kiev (Ukraine)

Dip. Eng. Nina Moshinskaya, L, PA, TMA, DA
 Dip. Ling. Sergey Novikov, L, PA, TMA, DA
 Dip. Ling. Yuliya Grabovska, L, TMA, DA, PA
 Dip. Eng. Natalia Breus, L, PA, DA, TMA

Moscow
 St-Petersburg
 N. Novgorod
 Krasnodar
 Samara
 Ekaterinburg
 Kiev (Ukraine)

PA - Patent Attorney
 EPA - Eurasian Patent Attorney
 TMA - Trademark Attorney

DA - Design Attorney
 L - Lawyer
 * - Consultant

KENYON & KENYON
 ONE BROADWAY,
 NEW YORK, NY 10004
 USA

John Resek
 Carmen Aguayo

BY FAX & MAIL

Date: September 23, 2003

YourRef:
 OurRef:
 Country:
 ApplNo:
 PatNo:

F: 12080/46001
 2413-300065US/083
 USA
 09/848,047

In the name of:
 PETRIK Viktor Ivanovich

Dear Sirs,

Thank you for your letter of September 5, 2003.

We are enclosing herewith an English translation of the RU 2163840 patent which is pertinent to the above case. Please enter this document in this file.

Yours faithfully,

Elena V. Tomskaya
 Patent Attorney

Evel.

Client's code - US00262

Address:
 Law firm "Gorodissky & Partners" Ltd.
 B. Spasskaya str., 25, strentle 3
 Moscow 129010, Russia

Telephone:
 +7 (095) 937 6116 / 6109

Fax
 +7 (095) 937 6104 / 6123

Internet
 E-mail: pat@gorodissky.ru
 http://www.gorodissky.com



2413-300065US/083



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 163 840⁽¹³⁾ C1
(51) Int. Cl.⁷ B 01 J 20/20, 20/32, B 01 D
39/00, C 02 F 1/28

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) SPECIFICATION TO RUSSIAN FEDERATION PATENT

(21), (22) Application: 99120463/12, 30.09.1999
(24) Effective date of patent: 30.09.1999
(46) Date of publication: 10.03.2001

(71) Applicant Petrik Viktor Ivanovich
(72) Inventor: Petrik V.I.
(73) Patent owner:
Petrik Viktor Ivanovich

(56) References: RU 2123086 C1, 10.12.1998.
OLONTSEV V.F. et al., Some Aspects of
Potable Water Preparation Technology,
Perm, ANS RF, 1997, pp. 33-38, RU
2117635 C1, 20.08.1998, US 3783129 A,
01.01.1974, RU 2050329 C1, 20.12.1995,
RU 2135261 C1, 27.08.1999, US 4758346
A, 19.07.1988.

(98) Address for correspondence:
109369, Moskva, Novocherkasskiy Bul'var,
55, Apt. 240, Oskolkov I.K.

(54) METHOD OF REMOVING OIL, PETROLEUM PRODUCTS AND OTHER
HYDROCARBON CHEMICAL POLLUTANTS FROM WATER AND/OR SOLID
SURFACES (VARIANTS)

(57) Abstract:

The present invention relates to the field of ecology, in particular to the struggle against pollution of the environment with oil, petroleum products, cyclic and aromatic hydrocarbons, other hydrocarbon pollutants. The method of removing oil, petroleum products and other hydrocarbon chemical pollutants from water and/or solid surfaces comprises preparing a high-reactivity carbonaceous mixture (HRCM), dispersing thereof over a water and/or solid surface, and/or into the mass of water polluted with hydrocarbon compounds, and collecting the HRCM saturated with hydrocarbon compounds.

The HRCM is prepared by chemical treatment of starting graphite-containing feedstock (naturally occurring flaked graphite or powdered graphite) with at least one halogen-oxygen compound having the formula MXO_n , wherein M is one of chemical compounds selected from the series: H, NH_4 , Na, K; X is one of chemical compounds selected from the series: Cl, Br, J; and n is an integer of 1 to 4, followed by an explosive decomposition of the compounds, initiated by a photochemical or electrochemical, or mechanical, or thermochemical, or sonochemical, or direct chemical external action. A sorbing filter material for the filtration of water can be prepared in a similar manner. The technical result is an enhancement of the effectiveness of water treatment and collection of oil and petroleum products, as well as the provision for collecting other carbon chemical pollutants owing to the presence in the mixture of carbon nanocrystals (carbon nanotubes) which have a high absorption capacity with regard to various chemical substances and compounds. 2 independent and 6 dependent claims; 2 drawings; 2 tables.

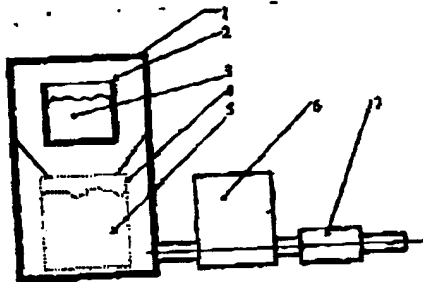


Fig. 1

The present invention relates to the field of ecology, in particular to the struggle against pollution of the environment with oil, petroleum products, cyclic and aromatic hydrocarbons, other hydrocarbon pollutants.

Known are methods for purifying water and solid surfaces with the use of a "Primesorb" absorbent (U.S.A.). These are sorption processes with the use of an expensive substance having a low absorbing capability.

A method is known for removing an oil film from the surface of water, the method including a closed system of forming a sorbing material (particles of carbon linked by polyethylene), which is on board ship, dispersing the sorbing material over the surface of the water and collecting it after sorption of the oil (US 37831296, Cl. E 02B 15/04, 1974). Disadvantages of this method are the length of the process of sorbing oil and its low sorbing capability (about 75%), which does not make it possible to have an amount of sorbent on board ship, sufficient to purify large water surfaces. Furthermore, the method is not intended for removing oil and petroleum products from land surfaces.

Known is a method for collecting spilled oil and petroleum products, which comprises preparing a high-reactivity carbonaceous mixture (HRCM), dispersing thereof over a water and/or solid surface, and/or into the mass of water contaminated with the spilled oil or petroleum products, and collecting the HRCM after its saturation with (addition of) oil or petroleum products (RU 2123086, Cl. E02B 15/04, 10.12.98). In this method the HRCM is prepared from naturally occurring graphite treated with an acid, by way of resistive heating. The HRCM can be prepared on board the oil-collecting ship. This method is much more effective, but it is sufficiently energy-demanding and requires the presence of a complicated plant for HRCM preparation.

Also known is a method for the removal of hydrocarbon chemical pollutants from water with the use of a filter on carbon base (Prof. V.F. Olontsev (Ed.), "Some Aspects of Potable Water Preparation Technology", Perm, ANS RF, 1997, pp. 33-38). Such method is disadvantageous in view of insufficient effectiveness of water purification.

The technical object of the invention is to increase the effectiveness of water purification and of the collection of oil and petroleum products, as well as to provide collection of other hydrocarbon chemical pollutants, due to the presence in the mixture composition of carbon nanocrystals (carbon nanotubes) which have a high absorption capacity with regard to various chemical substances and compounds.

The set object is accomplished by that in a method of collecting hydrocarbon chemical pollutants, which comprises preparing a high-reactivity carbonaceous mixture (HRCM) by an industrial low-temperature method (cold destruction method), dispersing thereof over a water and/or solid surface, and/or into the mass of water contaminated with hydrocarbon compounds, and collecting the HRCM after the sorption of hydrocarbon compounds. The HRCM is prepared by chemical treatment of starting graphite-containing feedstock with at least one halogen-oxygen compound having the formula MXO_n , wherein

M is one of chemical compounds selected from the series: H, NH_4 , Na, K; X is one of chemical compounds selected from the series: Cl, Br, J; and n is an integer of 1 to 4, followed by an explosive decomposition of the compounds, initiated by a photochemical or electrochemical, or mechanical, or thermochemical, or sonochemical, or direct chemical external action.

Naturally occurring flaked graphite or powdered graphite is used as the feedstock.

To provide optimal conditions for the HRCM preparation, the weight ratio of the graphite-containing feedstock and the halogen-oxygen compound is 2:1.

When collecting spilled oil, petroleum products and other hydrocarbon pollutants from the surface of water. The HRCM preparation can be carried out on board the oil-collecting ship or ashore.

After the HRCM saturated with hydrocarbon pollutants, e.g., with oil, has been collected, the collected oil can be removed by wringing out.

The HRCM is reusable.

The set object is also accomplished by that in the method of collecting hydrocarbon pollutants, which comprises filtering of water contaminated with hydrocarbon compounds with the use of a carbon-based filter, as the filter material use is made of a high-reactivity carbonaceous mixture (HRCM) prepared by chemical treatment of graphite-containing feedstock with at least one halogen-oxygen compound having the formula MXO_n , wherein M is one of chemical compounds selected from the series: H, NH_4 , Na, K; X is one of chemical compounds selected from the series: Cl, Br, J; and n is an integer of 1 to 4, followed by an explosive decomposition of the compounds, initiated by a photochemical or electrochemical, or mechanical, or thermochemical, or sonochemical, or direct chemical external action.

Either naturally occurring flaked graphite or powdered graphite is used as the graphite-containing feedstock.

Variants of a device for preparing the HRCM are shown in Figures 1 and 2.

The method of removing oil, petroleum products and other hydrocarbon chemical pollutants from water and/or solid surfaces is based on the preparation of a HRCM which comprises a carbonaceous mixture having a tremendous

reactivity with respect to any hydrocarbon compounds. The carbonaceous mixture owes its reactivity to the fact that in the course of its preparation from naturally occurring flaked graphite or from powdered graphite, or from other graphite-containing feedstock, there occurs not only stratification of crystallites into separate packets of basal planes, as in the known methods of preparing expanded graphite, but also breakage of interhexagonal covalent bonds takes place. This results in the formation of energy-stressed compounds of carbon. Besides, the prepared HRCM is a hydrophobic material, i.e., it does not absorb water and does not combine with water.

When preparing the HRCM, the chemical treatment of the graphite-containing feedstock (naturally occurring flaked graphite or powdered graphite) is performed with halogen-oxygen compounds of the general formula MXO_n , wherein M is one of chemical compounds selected from the series: H, NH_4 , Na, Ka; X is one of chemical compounds selected from the series: Cl, Br, J; and n is an integer of 1 to 4, with the formation of initiating complexes capable, as a result of photochemical, mechanical, thermochemical, sonochemical or direct chemical action, of exothermal explosion-like decomposition with subsequent initiation of autocatalytic decomposition of the compound. Initiating complexes are introduced into the interlayer spaces of graphite, their explosion-like decomposition is initiated, and their occurs breakage of not only van der Waals bondings, but of covalent bonds as well, this leading to the formation of a high-reactivity carbonaceous mixture (HRCM). The process of conversion can be effected in any container (vessel, etc.), and can proceed without access of oxygen.

The process of conversion of graphite (breakage of van der Waals bondings) proceeds under the effect of micro-explosions of explosives introduced into the interlayer

spaces of graphite, in the present case referred to as initiating complexes. The explosive is found in the interlayer space on the molecular level and is initiated in a chemical way to explosion. As a result of the energy liberated by micro-explosion, there take place breakages of not only van der Waals bondings but also of atomic bonds with the formation not only of free radicals C, C₂, C₃, C₄, C₅, but also of radicals in the form of (one or more) hexagonals with radicals of the form C, C₂, C₃, C₄, C₅ attached to them, which provide in combination high reactivity of the prepared carbonaceous mixture.

The device for the preparation of HRCM is made as a tightly sealed casing 1 inside which in the upper portion thereof a charging capacity 2 is disposed, which is charged with graphite-containing feedstock 3 after corresponding chemical treatment thereof. Arranged under the charging capacity is a receiving mesh bin 4 into which finished product 5 (HRCM) comes.

After charging the feedstock, an explosion-like process is initiated by one of the above-indicated methods. The unit initiating said process is not shown in the diagrams of the device. As a result of conversion of graphite and the formation of the high-reactivity carbonaceous mixture (HRCM), the volume of the starting substance increases by as much as several hundred times, and the finished HRCM, ascending, spills over the edge of the charging capacity 2 and gets into the receiving mesh bin 4. Vapors and gases formed inside the device are pumped out through an absorber 6 by a compressor 7. The absorber of vapors and gases 6 comprises a molecular sieve for catching harmful components of a gas mixture, for example, hydrochloric acid and chlorine vapors, and in the form of already harmless water vapors, carbon dioxide gas, etc., is discharged to the atmosphere. For the exit of gas from the casing of the

device, a branch pipe fitted with a valve is provided in the bottom portion of the casing.

The absorber of vapors and gases 6 can be located outside the casing 1 (Figure 1) or inside the casing 1 in front of the outlet branch pipe (Figure 2).

On completion of the process the outer casing 1 is opened, and the finished product 5 (HRCM) is discharged from the receiving mesh bin 4.

The described industrial installation is compact, not metal-intensive, and can be disposed directly on board the oil-collecting ship, on a truck chassis, or directly on the ground (ashore).

The bulk density of the HRCM is appreciably lower than the bulk density of the feedstock. Besides, one gram of the HRCM attaches at least 50 g of hydrocarbon compounds. Thus, a possibility is provided of treating vast polluted sea areas per ship's passage, without afterloading thereof. The HRCM strongly retains the collected petroleum products or hydrocarbon compounds, remaining sufficiently dry. Therefore it is possible to use the cheapest dry-cargo ships for collecting petroleum products or hydrocarbon compounds.

When carrying out the method, the HRCM can be discharged directly into the mass of water under the polluted surface or directly onto the surface. Due to its small specific gravity, the HRCM easily ascends and floats on the surface, having absorbed or attached to itself hydrocarbon pollutants, for example, oil.

The HRCM combined with hydrocarbon pollutants, e.g., with oil, can be easily collected from water surface by conventional methods.

The HRCM can be removed just as easily together with oil and other hydrocarbon pollutants from the ground surface, with the help of removing machinery or after preliminary washing away of saturated HRCM with water into

an open canal or any water reservoir with subsequent collection, like from the water surface.

The thus collected oil or other hydrocarbon pollutants remain suitable for their subsequent use directly for the purpose; the squeezed HRCM is fit for reuse, this being of great importance in natural disasters and ecological catastrophes associated with spillage of oil, petroleum products and other dangerous hydrocarbon compounds, especially when they get into water.

The invention makes it possible to obtain a high degree of purification, e.g., of water. The data on water purification with the use of filters made from HRCM are presented in Table 1.

Unlike the known materials used for a similar purpose, for instance, unlike expanded graphite, HRCM particles have a size of about tens of micrometers, and form granules having an elongated fibrous (bast-like) structure on the surface with a diameter of fibers about units and even fractions of a nanometer. The basis of the HRCM is constituted by nanocrystals of carbon with radicals of the C-C₆ type attached to them. These structures have a disadvantageous energy state and tend to compensate it by attaching to themselves various chemical elements and compounds. The attached compounds are listed in Table 2.

The method makes it possible to clean polluted surfaces of birds (feathers) and of animals (hair) by strewing and rubbing them with dry HRCM, followed by washing with pure water. No other cleaning procedures are required.

The method of purifying polluted surfaces and water in accordance with the present invention is ecologically safe: the prepared material (HRCM) is pure carbon and presents no hazard to living organisms.

CLAIMS:

1. A method for collecting hydrocarbon chemical pollutants, which comprises preparing a high-reactivity carbonaceous mixture from a graphite-containing feedstock, dispersing said mixture over a water and/or solid surface, and/or into the mass of water polluted with hydrocarbon compounds, and collecting said high-reactivity carbonaceous mixture saturated with hydrocarbon pollutants, characterized in that the preparation of the high-reactivity carbonaceous mixture is carried out by way of chemical treatment of the graphite-containing feedstock with at least one halogen-oxygen compound having the formula



wherein M is one of chemical compounds selected from the series: H, NH_4 , Na, K;

X is one of chemical compounds selected from the series: Cl, Br, J;

n is an integer of 1 to 4,

followed by an explosive decomposition of the compounds, initiated by a photochemical or electrochemical, or mechanical, or thermochemical, or sonochemical, or direct chemical external action.

2. A method according to claim 1, characterized in that naturally occurring flaked graphite or powdered graphite is used as the graphite-containing feedstock.

3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that the weight ratio of the graphite-containing feedstock and halogen-oxygen compounds is 2:1.

4. A method according to any one of claims 1-3, characterized in that the preparation of the high-reactivity carbonaceous mixture is carried out on board an oil-collecting ship or on a truck, or on the ground.

5. A method according to any one of claims 1-4, characterized in that after collecting the high-reactivity

carbonaceous mixture saturated with hydrocarbon pollutants, the collected hydrocarbon pollutants are removed by wringing out.

6. A method according to claim 5, characterized in that after the removal of hydrocarbon pollutants the high-reactivity carbonaceous mixture is reused.

7. A method of collecting hydrocarbon chemical pollutants, which comprises filtering of water polluted with hydrocarbon compounds with the use of a carbon-based filter, characterized in that as the filter material use is made of a high-reactivity carbonaceous mixture prepared by chemical treatment of a graphite-containing feedstock with at least one halogen-oxygen compound having the formula



wherein M is one of chemical compounds selected from the series: H, NH_4 , Na, K;

X is one of chemical compounds selected from the series: Cl, Br, J;

n is an integer of 1 to 4,

followed by an explosive decomposition of the compounds, initiated by a photochemical or electrochemical, or mechanical, or thermochemical, or sonochemical, or direct chemical external action.

8. A method according to claim 7, characterized in that naturally occurring flaked graphite or powdered graphite is used as the graphite-containing feedstock.

Table 1

Nos.	Components being determined	Starting water	Water after purification	MPC, mg/lit.	Purification factor
1	Petroleum products	3500	0.12		1000
2	Ether-soluble substances	3500	0.6		1000
3	Suspended substances	750	7		100
4	Sulfides	0.1	0.017	0.003	6
5	Copper	0.75	0.02	1.0	30
6	Ortho-phosphates	44	1.2	3.5	35
7	Chromium (+6)	0.16	0.03		5
8	Fluorides	9.00	1.83		5
9	Nitrates	27.0	7.9	45	3.5
10	Total iron	0.62	0.22	0.3	3
11	Ammonium nitrogen	212	138	2.5	2
12	Organic nitrogen	319	46		7
13	Total phosphorus	58.2	2.3		25
14	Total carbon, g/lit.	7.6	3.7		2

Table 2

SUBSTANCE	Absorption capacity of 1 g of HRCM/1 g of substance
Nitric acid	1:50
Acetonitrile	1:45
Gasoline B-70	1:30
Benzene	1:35
Butyl alcohol	1:35
Hexane	1:25
Heptyl (NDMH)	1:20
Diesel fuel	1:40
Dichloromethane	1:30
Dichloroethane	1:35
Kerosene (T-1)	1:40
Crude oil	Up to 1:80
Petroleum residue	1:50
Propylene alcohol	1:30
Vegetable oil	1:45
Sulfuric acid	1:40
Turpentine	1:30
Toluene	1:40
Carbon tetrachloride	1:50
Xylenes	1:40
Light petroleum fractions	1:30
Oil dyes	Up to 1:100
Machine oil	Up to 1:50
Phosphoric acid	1:70
Chloroform	1:30
Cyclohexagon	1:35
Ethylbenzene	1:35

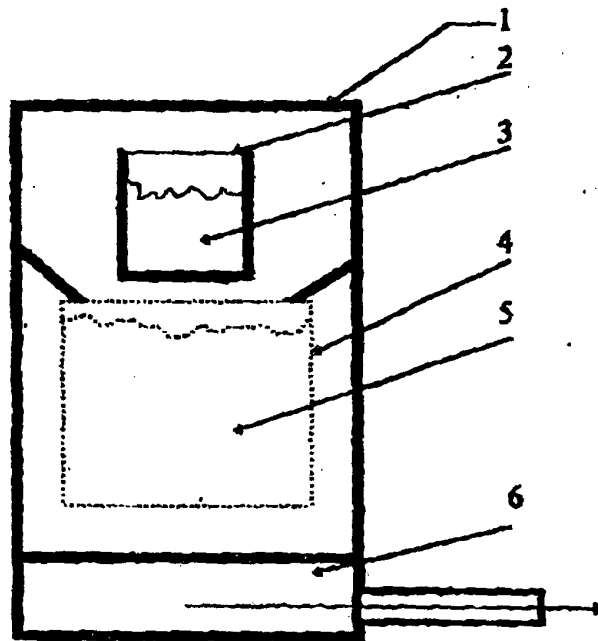


Fig. 2



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 163 840** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 20/20, 20/32, B 01 D**

39/00, C 02 F 1/28

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 99120453/12, 30.09.1999

(24) Effective date for property rights: 30.09.1999

(46) Date of publication: 10.03.2001

(98) Mail address:
109369, Moskva, Novoherkasskij b-r, d.55,
kv.240, Oskolkovu I.K.

(71) Applicant:
Petrik Viktor Ivanovich

(72) Inventor: Petrik V.I.

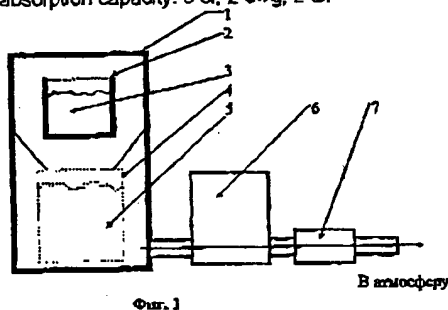
(73) Proprietor:
Petrik Viktor Ivanovich

(54) METHOD OF REMOVING CRUDE OIL, PETROLEUM DERIVATIVES, AND OTHER HYDROCARBON POLLUTANTS FROM WATER AND/OR SURFACES, AND/OR SOLID SURFACES

(57) Abstract:

FIELD: oil pollution removal. SUBSTANCE: high-reactive carbon mixture is dispersed over water and/or solid surface, and/or within water bulk and then hydrocarbon-saturated carbon mixture is collected. Carbon mixture is prepared by chemically treating initial graphite-containing material (naturally occurred graphite or powdered graphite) with at least one halogen-containing compound of general formula MXO_n , where M is selected from H, NH_4 , Na, and K; X is halogen; and $n=1-4$, followed by explosive decomposition of compounds initiated by photochemical, electrochemical, mechanical, thermochemical, sonochemical, or direct chemical action. Sorption material for water filter can be prepared in the same manner. EFFECT:

enhanced water cleaning efficiency and enabled collection of other carbon chemical pollutants owing to carbon nanocrystals present in mixture and having high absorption capacity. 8 cl., 2 dwg., 2 tbl



RU 2 163 840 C1

RU 2 163 840 C1

Изобретение относится к области экологии, а именно к борьбе с загрязнением окружающей среды нефтью, нефтепродуктами, циклическими и ароматическими углеводородами, другими углеводородными загрязнителями.

Известны способы очистки водных и твердых поверхностей с использованием абсорбента "Праймсорб" (США). Это сорбционные процессы с применением дорогого вещества невысокой поглотительной способности.

Известен способ снятия нефтяной пленки с поверхности воды, включающий замкнутую систему образования сорбирующего материала (частиц угля, связанных полистиленом), находящегося на борту судна, диспергирование сорбирующего материала по поверхности воды и сбор его после сорбции нефти (патент US 37831296, кл. E 02 B 15/04, 1974 г.). Недостатками данного способа являются длительность процесса сорбции нефти и его низкая сорбционная способность (порядка 75%), что не позволяет иметь на борту судна достаточное для очистки больших водных поверхностей количество сорбента. Кроме того, способ не предназначен для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности суши.

Известен способ сбора разлившейся нефти и нефтепродуктов, включающий изготовление углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР), диспергирование УСВР по поверхности и/или в толщу воды, загрязненной разлившейся нефтью или нефтепродуктами, и сбор УСВР после насыщения (присоединения) нефти или нефтепродуктов (Патент RU N 2123086, кл. E 02 B 15/04, 10.12.98). В данном способе УСВР изготавливают из природного графита, обработанного кислотой, путем резистивного нагрева. Изготовление УСВР может производиться на судне-сборщике нефти. Данный способ значительно эффективнее, однако он является достаточно энергоемким и требует наличия сложной установки для производства УСВР.

Известен также способ очистки воды от углеводородных химических загрязнителей с использованием фильтра на основе углерода ("Некоторые аспекты технологии подготовки питьевой воды", под ред. проф. В.Ф.Олонцева, Пермь, АЕН РФ, 1997, с. 33-38). Недостатком такого способа является недостаточная эффективность очистки воды.

Технической задачей изобретения является повышение эффективности очистки воды и сбора нефти и нефтепродуктов, а также обеспечение сбора других углеводородных химических загрязнителей, за счет присутствующих в составе смеси нанокристаллов углерода (углеродных нанотрубок), обладающих высокой поглотительной способностью по отношению к различным химическим веществам и соединениям.

Поставленная задача решается тем, что в способе сбора углеводородных химических загрязнителей, включающем изготовление промышленным низкотемпературным методом (методом холодной деструкции) углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР), диспергирование ее по водной и/или твердой поверхности и/или в толщу воды, загрязненной углеводородными

соединениями, и сбор УСВР после сорбции углеводородных соединений. Изготовление УСВР производят путем химической обработки исходного графитосодержащего сырья по крайней мере одним галоген-кислородным соединением общей формулы MXO_n , где

M - одно из химических веществ ряда: H, NH_4 , Na, K; X - одно из химических веществ ряда: Cl, Br, J; а n=1 - 4, с последующим взрывным разложением соединений, инициированным путем фотохимического, или электрохимического, или механического, или термохимического, или сонохимического, или прямого химического воздействия.

В качестве исходного графитосодержащего сырья используют или природный чешуйчатый графит, или графит в виде порошка.

Для обеспечения оптимального режима изготовления УСВР весовое соотношение исходного графитосодержащего сырья и галоген-кислородного соединения равно 2:1.

При сборе разлившейся нефти, нефтепродуктов и других углеводородных загрязнителей с поверхности воды изготовление УСВР можно производить на судне-сборщике нефти или на берегу.

После сбора насыщенной углеводородными загрязнителями, например, нефтью, УСВР собранную нефть можно удалить путем отжима.

УСВР можно использовать повторно.

Поставленная задача решается также тем, что в способе сбора углеводородных загрязнителей, включающем фильтрацию воды, загрязненной углеводородными соединениями, с использованием фильтра на основе углерода, в качестве материала фильтра используют углеродную смесь высокой реакционной способности (УСВР), изготовленную путем химической обработки исходного графитосодержащего сырья по крайней мере одним галоген-кислородным соединением, имеющим формулу MXO_n , где M - одно из химических веществ ряда: H, NH_4 , Na, K; X - одно из химических веществ ряда: Cl, Br, J; а n=1 - 4, с последующим взрывным разложением соединений, инициированным путем фотохимического, или электрохимического, или механического, или термохимического, или сонохимического воздействия, или прямого химического воздействия.

В качестве исходного графитосодержащего сырья используют или природный чешуйчатый графит, или графит в виде порошка.

На фиг. 1 и 2 изображены варианты устройства для получения УСВР.

Способы очистки воды, водных или твердых поверхностей от нефти, нефтепродуктов и других углеводородных загрязнителей основан на изготовлении УСВР, представляющей собой углеродную смесь, обладающую огромной реакционной способностью по отношению к любым углеводородным соединениям. Реакционная способность углеродной смеси обусловлена тем, что при ее изготовлении из природного чешуйчатого графита, или графита в виде порошка, или другого графитосодержащего сырья происходит не только расщепление кристаллитов на отдельные пакеты базисных плоскостей, как при известных способах изготовления расширенного графита, но и

разрыв межгексагональных ковалентных связей. Это приводит к образованию энергетически напряженных атомарных соединений углерода. Кроме того, полученная УСВР является гидрофобным материалом, т.е. не впитывает воду и не соединяется с водой.

При изготовлении УСВР химическая обработка исходного графитосодержащего сырья (природного чешуйчатого графита или графита в виде порошка) производится галоген-кислородными соединениями общей формулы MXO_n , где М - одно из химических веществ ряда: Н, NH_4 , Na, K; X - одно из химических веществ ряда: Cl, Br, J; а $n=1-4$, с образованием иницирующих комплексов, способных в результате фотохимического, механического, термохимического, сонохимического или прямого химического воздействия к экзотермическому взрывообразному разложению с последующим инициированием автокаталитического процесса распада соединения. Иницирующие комплексы вводятся в межслоевые пространства графита, инициируется их взрывообразное разложение и происходит разрыв не только Ван-дер-Ваальсовых, но и ковалентных связей, что приводит к образованию углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР).

Процесс преобразования осуществляется в любой емкости (сосуде и т.п.), в том числе возможен и без доступа кислорода.

Процесс преобразования графита (разрыв Ван-дер-Ваальсовых связей) осуществляется под воздействием микро-взрывов вводимых в межслойные пространства графита взрывчатых веществ, в данном случае названных иницирующими комплексами. Взрывчатое вещество находится в межслойном пространстве на молекулярном уровне и химическим путем инициируется до взрыва. В результате энергий, высвобождаемых микро-взрывом, происходят разрывы не только Ван-дер-Ваальсовых связей, но и межатомарных связей с образованием не только свободных радикалов C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , но и радикалов в виде гексагалов (одного или нескольких) с присоединенными к ним радикалами вида C , C_2 , C_3 , C_4 и C_6 , обеспечивающих в совокупности высокую реакционную способность получаемой углеродной смеси.

Устройство выполнено в виде герметичного корпуса 1, внутри которого в верхней части корпуса расположена загрузочная емкость 2, в которую загружается исходное графитосодержащее сырье 3 после соответствующей химической обработки. Под загрузочной емкостью размещается приемный сетчатый бункер 4, в который поступает готовый продукт 5 (УСВР).

После загрузки исходного сырья любым из вышеуказанных способов инициируется взрывообразный процесс. Блок, инициирующий данный процесс, на схемах устройства не показан. В результате преобразования графита и образования углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР) объем исходного вещества увеличивается в несколько сотен раз и готовая УСВР, поднимаясь, высыпается через край загрузочной емкости 2 и попадает в приемный сетчатый бункер 4. Образующиеся внутри устройства пары и газы через

поглотитель 6 откачиваются компрессором 7. Поглотитель 6 паров и газов представляет собой молекулярное сито для улавливания вредных составляющих газовой смеси, например, паров соляной кислоты и хлора, и в виде уже безвредных паров воды, углекислого газа и др. выбрасываются в атмосферу. Для выхода газа из корпуса в его нижней части предусмотрен патрубок, снабженный клапаном.

Поглотитель 6 паров газов может быть расположен вне корпуса 1 (фиг. 1) или внутри корпуса 1 перед выходным патрубком (фиг.2).

После завершения процесса наружный корпус 1 раскрывается и готовый продукт 5 (УСВР) выгружается из приемного сетчатого бункера 4.

Описанная промышленная установка компактна, неметаллоемка и может быть размещена непосредственно на судне-сборщике нефти, на автомобильном шасси или прямо на земле (на берегу).

Насыпная плотность УСВР значительно ниже насыпной плотности исходного сырья, кроме того, один грамм УСВР присоединяет к себе не менее 50 г углеводородных соединений. Таким образом, обеспечивается возможность обработки огромных загрязненных поверхностей моря за один выход судна, без его дозагрузки. При этом УСВР прочно удерживает собранные нефтепродукты или углеводородные соединения, оставаясь достаточно сухим, что позволяет использовать для их сбора наиболее дешевый сухогрузный флот.

При осуществлении способа выброс УСВР может производиться непосредственно в толщу воды под загрязненной поверхностью или прямо на поверхность, а благодаря малому удельному весу он легко всплывает и держится на поверхности, впитав в себя или присоединив к себе углеводородные загрязнители, например нефть.

УСВР, соединенная с углеводородными загрязнителями, например, с нефтью, может быть легко собрана с поверхности воды известными способами.

УСВР так же легко удаляется вместе с нефтью и другими углеводородными загрязнителями и с поверхности суши с использованием уборочной техники или после предварительного смыва водой насыщенной УСВР в открытый канал или любой водоем с последующим сбором, как с поверхности воды.

Собранная при этом нефть или другие углеводородные загрязнители остаются пригодными для дальнейшего их прямого использования, а отжатая УСВР - для эффективного повторного использования, что имеет большое значение при стихийных бедствиях и экологических катастрофах, связанных с проливом нефти, нефтепродуктов, других опасных углеводородных соединений, особенно при их попадании в воду.

Изобретение позволяет получить высокую степень очистки, например, воды. Данные очистки воды с использованием фильтров из УСВР приведены в таблице 1.

В отличие от известных материалов аналогичного назначения, например, расширенного графита, частицы УСВР имеют размеры порядка десятков мкм и образуют гранулы, имеющие на поверхности вытянутую

RU 2163840 C1

RU 2163840 C1

волокистую структуру (подобную мочалу) с диаметром волокон порядка единиц и даже долей мкм. Основу УСВР составляют нанокристаллы углерода с присоединенными к ним радикалами вида C - C₆. Эти структуры имеют невыгодное энергетическое состояние и стремятся компенсировать его за счет присоединения к себе различных химических элементов и соединений. Присоединяемые соединения приведены в таблице 2.

Способ позволяет очищать загрязненные поверхности птиц (перья) и животных (шерсть) обсыпанием и обтиранием сухой УСВР с дальнейшей промывкой чистой водой. Никаких других очистительных мер при этом не требуется.

Способ очистки загрязненных поверхностей и воды в соответствии с данным изобретением является экологически безопасным: получаемый материал (УСВР) является чистым углеродом и не представляет опасности для живых организмов.

Формула изобретения:

1. Способ сбора углеводородных химических загрязнителей, включающий изготовление углеродной смеси высокой реакционной способности из исходного графитсодержащего сырья, диспергирование ее по водной и/или твердой поверхности и/или в толщу воды, загрязненной углеводородными соединениями, и сбор углеродной смеси высокой реакционной способности, насыщенной углеводородными загрязнителями, отличающийся тем, что изготовление углеродной смеси высокой реакционной способности производят путем химической обработки исходного графитсодержащего сырья по крайней мере одним галогенкислородным соединением, имеющим формулу



где M - одно из химических веществ ряда: H, NH₄, Na, K;

X - одно из химических веществ ряда: Cl, Br, J;

n = 1 - 4,

с последующим взрывным разложением соединений, инициированным путем фотохимического, или электрохимического, или механического, или термохимического, или сонохимического, или прямого

химического воздействия.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного графитсодержащего сырья используют или природный чешуйчатый графит, или графит в виде порошка.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что весовое соотношение исходного графитсодержащего сырья и галогенкислородных соединений равно 2 : 1.

4. Способ по любому из пп.1 - 3, отличающийся тем, что изготовления углеродной смеси высокой реакционной способности производят на судне-сборщике нефти, или на автомобиле, или на земле.

5. Способ по любому из пп.1 - 4, отличающийся тем, что после сбора углеродной смеси высокой реакционной способности, насыщенной углеводородными загрязнителями, собранные углеводородные загрязнители удаляют путем отжима.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что после удаления углеводородных загрязнителей углеродную смесь высокой реакционной способности используют повторно.

7. Способ сбора углеводородных химических загрязнителей, включающий фильтрацию воды, загрязненной углеводородными соединениями, с использованием фильтра на основе углерода, отличающийся тем, что в качестве материала фильтра используют углеродную смесь высокой реакционной способности, изготовленную путем химической обработки исходного графитсодержащего сырья, по крайней мере, одним галогенкислородным соединением, имеющим формулу



где M - одно из химических веществ ряда: H, NH₄, Na, K;

X - одно из химических веществ ряда: Cl, Br, J;

n = 1 - 4,

с последующим взрывным разложением соединений, инициированным путем фотохимического, или электрохимического, или термохимического, или сонохимического, или прямого химического воздействия.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что в качестве исходного графитсодержащего сырья используют или природный чешуйчатый графит, или графит в виде порошка.

RU 2 163 840 C1

RU 2 163 840 C1

Таблица 1.

№№ п/п	Определяемые компоненты	Исходная вода	Вода после очистки	ПДК мг/л	Кратность очистки
1	Нефтепродукты	3500	0,12		1000
2	Эфирорастворимые	3500	0,6		1000
3	Взвешенные вещества	750	7		100
4	Сульфиды и	0,1	0,017	0.003	6
5	Медь	0,75	0,02	1,0	30
6	Ортофосфаты	44	1,2	3,5	35
7	Хром (+6)	0,16	0,03		5
8	Фториды	9,00	1,83		5
9	Нитраты	27,0	7,9	45	3,5
10	Железо общее	0,62	0,22	0,3	3
11	Азот аммонийный	212	138	2,5	2
12	Азот органический	319	46		7
13	Фосфор общий	58,2	2,3		25
14	Углерод общий, г/л	7,6	3,7		2

RU 2163840 C1

RU 2163840 C1

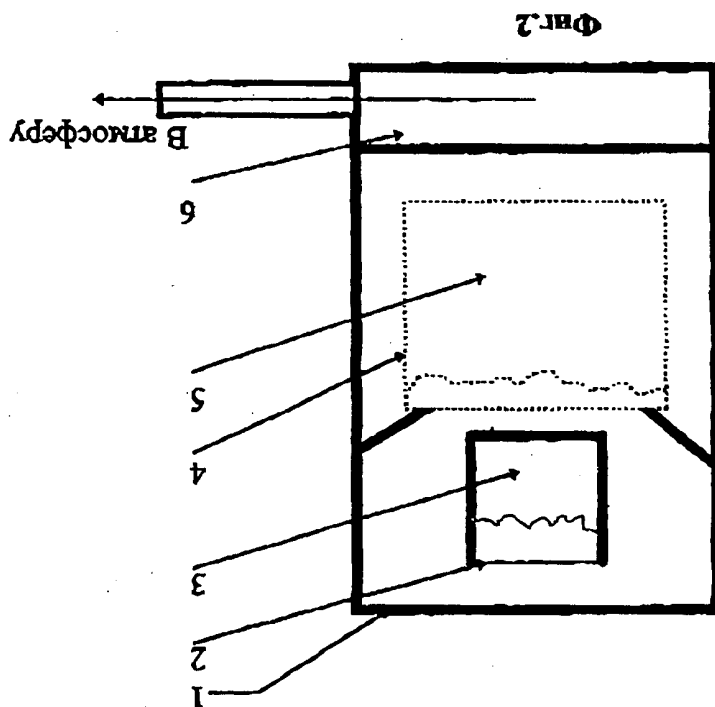
Таблица 2

ВЕЩЕСТВО	Поглотительная емкость 1 г УСВР/1 г вещества
Азотная кислота	1:50
Ацетонитрил	1:45
Бензин Б-70	1:30
Бензол	1:35
Бутиловый спирт	1:35
Гексан	1:25
Гептил(НДМГ)	1:20
Дизельное топливо	1:40
Дихлорметан	1:30
Дихлорэтан	1:35
Керосин (Т-1)	1:40
Нефть сырая	До 1 : 80
Нефтяные осадки	1:50
Пропиленовый спирт	1:30
Растительное масло	1:45
Серная кислота	1:40
Скипидар	1:30
Толуол	1:40
Четыреххлористый углерод	1:50
Ксилолы	1:40
Легкие нефтяные фракции	1:30
Масляные красители	До 1 : 100
Машинное масло	До 1 : 50
Фосфорная кислота	1:70
Хлороформ	1:30
Циклогексагон	1:35
Этилбензол	1:35

RU 2163840 C1

RU 2163840 C1

RU 2163840 C1



RU 2163840 C1